


POLYTHIOL

Patent Number: JP1090167
Publication date: 1989-04-06
Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent:  JP1090167
Application Number: JP19870244950 19870929
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C149/20; C09K3/00
EC Classification:
Equivalents: JP2541582B2

Abstract

NEW MATERIAL:A polythiol expressed by the formula (X and Y are O or S; m and n are 1-3; p is 1 or 2).

EXAMPLE:Diethylene glycol bis(2-mercaptoacetate).

USE:Useful as a polymerization regulator, raw material for synthetic resins, crosslinking agent, vulcanizing agent, curing agent for epoxy resins, agent for forming metallic complexes, biochemical drug and additive for lubricating oils. Especially, sulfur-containing polyurethane resins obtained by thermally polymerizing a polyisocyanate, such as xylene diisocyanate, isophorone diisocyanate or hexamethylene diisocyanate, have a high-degree refractive index and low decomposability and excellent other various physical properties and are useful as optical parts, etc.

PREPARATION:A raw material alcohol or thiol is reacted with thioglycolic acid mercaptopropionic acid, etc., in the presence of, e.g. an acid catalyst, and the reaction solution is neutralized after the reaction to afford the aimed compound expressed by formula I.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-90167

⑬ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和64年(1989)4月6日
C 07 C 149/20		7188-4H	
C 09 K 3/00	1 0 6	7537-4H	
// C 08 G 59/40	N J K	7602-4J	
	N Q S	6944-4J	
C 09 K 15/12		6926-4H	
C 10 M 135/26		6926-4H	
C 10 N 30:10		8217-4H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 ポリチオール

⑮ 特 願 昭62-244950

⑯ 出 願 昭62(1987)9月29日

⑰ 発 明 者 金 村 芳 信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882

⑱ 発 明 者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区北折吉田町151

⑲ 発 明 者 今 井 雅 夫 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸町1-11-10

⑳ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

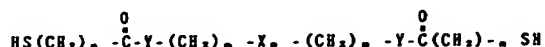
1. 発明の名称

ポリチオール

2. 特許請求の範囲

(1)

1) 一般式(1)



(1)

(式中、X、Yは酸素又は硫黄原子を示す。m、nは1～3の整数を示し、pは1又は2の整数を示す。)で表されるポリチオール。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規なポリチオールに関するものである。これらのポリチオールは、重合調整剤、合成樹脂の原料、架橋剤、加硫剤、エポキシ樹脂の硬化剤、酸化防止剤、金属錯体生成剤、生化学的薬物、潤滑油添加剤等として広範囲な用途を有するものである。

(従来技術)

近年ポリチオール化合物は、樹脂の改質すなわち架橋や酸化防止に利用され始めている。

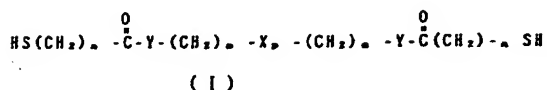
(発明が解決しようとする問題点)

例えば、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)および、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)をポリイソシアネートと反応させた含硫ウレタン樹脂は、ポリオレフィン系樹脂に比べ、良好な諸物性を有しているが、特に屈折率と分散のバランスの面からは未だ高度なものとは言えない。

(問題点を解決するための手段)

そこで、本発明者らは、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)を用いた場合よりもより高度の屈折率と分散特性を有し、かつ、それら以外の諸物性でも同等又はより高度の物性を有する樹脂原料について鋭意研究を行った。その結果、本発明のポリチオールを用いることにより、この目的を成就しうることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、ポリウレタン樹脂の原料としても有用な、一般式 (I)



(式中、X、Yは酸素又は硫黄原子を示す。

m、nは1～3の整数を示し、pは1又は2の整数を示す。)で表されるポリチオールで表されるポリチオールを提供するものである。

本発明の、新規なポリチオールは、具体的にはジエチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)等の化合物である。

これらの化合物は、原料のアルコール、チオールと、チオグリコール酸、メルカプトプロピオン酸又はそれらの酸無水物、酸ハロゲン化物を、無溶媒又は、溶媒中で、p-トルエンスルホン酸、硫酸、塩酸などの酸触媒又は、ビリジン、トリエチルアミン、苛性ソーダ、苛性カリなどのアルカリ触媒存在下に、加熱又は冷却しながら反応させ、反応終了後、反応液を中和し、溶媒を用いた場合は、溶媒を除去して得ることができる。

なお、溶媒を用いる場合は、原料と反応性を有しないヘキサン、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、キシレンなどの炭化水素類、テトラクロロエタン、クロロホルム、モノクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類などを使用する。

(作用)

かくして得られる本発明の新規なポリチオールは、重合調整剤、合成樹脂の原料、架橋剤、加硫剤、エポキシ樹脂の硬化剤、金属錯体生成剤、生化学的薬物、潤滑油添加剤として広範囲な用途を有し、特にキシレンジイソシアネート、イソホ

スルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(2-メルカプトアセテート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトエチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、2-メルカプトエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトエチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、2-メルカプトエチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)等の化合物である。

ロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートと加熱重合して得られる樹脂は、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)や、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)を用いた樹脂に比べ、高度の屈折率と低分散性を有し、かつ、その他の諸物性も良好な、光学部品などに有用な含硫ポリウレタン樹脂である。

(実施例)

以下実施例を示す。

実施例-1

2-ヒドロキシエチルスルフィド 25.64 g、p-トルエンスルホン酸 0.5 g、チオグリコール酸 32.16 g、ベンゼン 100 mlを混合し、80～100℃に保ちながら、発生する水を系外に除去した。2時間後に、除去された水が5.96 gになったところで室温まで冷却し、5%重炭酸ソーダ水溶液で系を洗浄したのち、水で洗浄し、ベンゼン層を芒硝で乾燥したのち、活性炭で処理し、減圧濃縮

縮して、無色のシロップ 48.89 g を得た。

	C	H	S
元素分析値 (%)	31.58	4.83	42.10
計算値 (%)	31.77	4.67	42.40

(C, H, O, S.として)

NMR δ CDCl₃,

δ = 2.01 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$),

2.90 (t, 4H, $-\text{SCH}_2-\times 2$),

3.21 (d, 4H, $\text{HSCH}_2 \times 2$),

4.29 (t, 4H, $\text{OCH}_2-\times 2$).

実施例 2 ~ 20

実施例 1 と同様に第 1 表の原料よりポリチオールを合成した。合成したポリチオールの元素分析値と NMR 分析値を第 1 表に記した。

(以下余白)

第 1 表

実施例 番号	酸 成 分	アルコール、チオール	ポリチオール	元素分析値 (計算値) (%)			NMR 分析結果 in CDCl ₃ δ ppm
				C	H	S	
1	チオグリコール酸	2-ヒドロキシエチルジスルフィド	2-ヒドロキシエチルジスルフィド ビス (2-メルカプトアセテート)	31.58 (31.77)	4.83 (4.67)	42.10 (42.40)	2.01 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.90 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{SCH}_2 \times 2$) 3.21 (d, 4H, $\text{HSCH}_2 \times 2$) 4.29 (t, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 \times 2$)
2	同 上	ジエチレングリコール	ジエチレングリコール ビス (2-メルカプトアセテート)	37.52 (37.78)	5.31 (5.55)	25.83 (25.21)	2.03 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$) 3.21 (d, 4H, $\text{HSCH}_2 \times 2$) 3.55 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 \times 2$)
3	同 上	ヒドロキシメチルスルフィド	ヒドロキシメチルスルフィド ビス (2-メルカプトアセテート)	29.37 (29.74)	4.00 (4.16)	39.90 (39.69)	2.05 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$) 3.21 (d, 4H, $\text{HSCH}_2 \times 2$) 4.64 (s, 4H, $\text{SCH}_2 \times 2$)
4	同 上	2-ヒドロキシエチルスルフィド	2-ヒドロキシエチルスルフィド ビス (2-メルカプトアセテート)	35.60 (35.54)	5.00 (5.22)	35.31 (35.57)	2.01 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.87 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{SCH}_2 \times 2$) 3.23 (d, 4H, $\text{HSCH}_2 \times 2$) 4.18 (t, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 \times 2$)
5	同 上	3-ヒドロキシプロピルスルフィド	3-ヒドロキシプロピルスルフィド ビス (2-メルカプトアセテート)	40.00 (40.25)	6.23 (6.08)	32.41 (32.23)	1.92 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2 \times 2$) 2.00 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.81 (t, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2 \times 2$) 3.22 (d, 4H, $\text{HSCH}_2 \times 2$) 4.25 (t, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2 \times 2$)

第 1 表 (つづき)

実施例 番号	酸 成 分	アルコール、チオール	ポ リ チ オ ール	元素分析値 (計算値) (%)			NMR分析結果 in CDCl_3 δ ppm
				C	H	S	
6	チオグリコール酸	ヒドロキシメチルジスルフィド	ヒドロキシメチルジスルフィド ビス (2-メルカプトアセテート)	26.31 (26.26)	3.83 (3.67)	46.53 (46.74)	2.01 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$) 3.22 (d, 4H, $\text{HSCl}_2\text{CO} \times 2$) 4.80 (s, 4H, $\text{SCH}_2\text{O} \times 2$)
7	同 上	3-ヒドロキシプロピル ジスルフィド	3-ヒドロキシプロピルジスルフィド ビス (2-メルカプトアセテート)	36.21 (36.34)	5.30 (5.49)	38.43 (38.80)	1.94 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 2.01 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.93 (t, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 3.21 (d, 4H, $\text{HSCl}_2\text{CO} \times 2$) 4.26 (t, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$)
8	同 上	2-メルカプトエチルエーテル	2-メルカプトエチルエーテル ビス (2-メルカプトアセテート)	33.23 (33.55)	4.76 (4.93)	44.63 (44.77)	2.02 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.90 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{SOCH}_2\text{SCH}_2\text{O} \times 2$) 3.61 (t, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S} \times 2$)
9	同 上	2-メルカプトエチルスルフィド	2-メルカプトエチルスルフィド ビス (2-メルカプトアセテート)	31.68 (31.76)	4.88 (4.66)	52.76 (52.99)	2.01 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.79 (m, 4H, CH_2SCH_2) 2.98 (m, 4H, $\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{S} \times 2$) 3.21 (d, 4H, $\text{HSCl}_2\text{CO} \times 2$)
10	同 上	2-メルカプトエチルジスルフィド	2-メルカプトエチルジスルフィド ビス (2-メルカプトアセテート)	28.54 (28.72)	4.13 (4.22)	57.30 (57.50)	2.00 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.95 (m, 8H, $\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{S} \times 2$) 3.23 (d, 4H, $\text{HSCl}_2\text{CO} \times 2$)

第 1 表 (つづき)

実施例 番号	酸 成 分	アルコール、チオール	ポ リ チ オ ール	元素分析値 (計算値) (%)			NMR分析結果 in CDCl_3 δ ppm
				C	H	S	
11	メルカプトプロピオン酸	ジエチレングリコール	ジエチレングリコール ビス (3-メルカプトプロピオネート)	41.98 (42.54)	6.80 (6.42)	22.63 (22.71)	1.75 (m, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.75 (m, 8H, $\text{HSCl}_2\text{CH}_2\text{CO} \times 2$) 3.53 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CO} \times 2$)
12	同 上	ヒドロキシメチルスルフィド	ヒドロキシメチルスルフィド ビス (3-メルカプトプロピオネート)	35.31 (35.54)	5.43 (5.22)	35.31 (35.57)	1.73 (m, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.74 (m, 8H, $\text{HSCl}_2\text{CH}_2\text{CO} \times 2$) 4.62 (s, 4H, CH_2SCH_2)
13	同 上	2-ヒドロキシエチルスルフィド	2-ヒドロキシエチルスルフィド ビス (3-メルカプトプロピオネート)	40.41 (40.25)	6.21 (6.08)	32.13 (32.23)	1.75 (m, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.74 (m, 8H, $\text{HSCl}_2\text{CH}_2\text{CO} \times 2$) 2.85 (t, 4H, CH_2SCH_2) 4.16 (t, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S} \times 2$)
14	同 上	3-ヒドロキシプロピルスルフィド	3-ヒドロキシプロピルジスルフィド ビス (3-メルカプトプロピオネート)	44.34 (44.15)	6.83 (6.79)	29.30 (29.46)	1.73 (m, 2H, $\text{SH} \times 2$) 1.90 (m, 4H, $\text{SH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 2.71 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH} \times 2$) 2.80 (t, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 4.24 (t, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$)
15	同 上	ヒドロキシメチルジスルフィド	ヒドロキシメチルジスルフィド ビス (3-メルカプトプロピオネート)	31.68 (31.77)	4.80 (4.67)	42.36 (42.40)	1.74 (m, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.73 (m, 8H, $\text{HSCl}_2\text{CH}_2\text{CO} \times 2$) 4.75 (s, 4H, $\text{SCH}_2\text{O} \times 2$)

第 1 表 (つづき)

実施例 番号	酸 成 分	アルコール、チオール	ポリチオール	元素分析値 (計算値) (%)			NMR分析結果 in CCl_4 δ ppm
				C	H	S	
16	メルカプトプロピオン酸	2-ヒドロキシエチルジスルフィド	2-ヒドロキシエチルジスルフィド ビス (3-メルカプトプロピオネート)	36.53 (36.34)	5.33 (5.49)	38.64 (38.80)	1.75 (m, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.73 (m, 8H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO} \times 2$) 2.94 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 4.15 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$)
17	同 上	3-ヒドロキシプロピル ジスルフィド	3-ヒドロキシプロピルジスルフィド ビス (3-メルカプトプロピオネート)	40.13 (40.20)	6.15 (6.18)	35.93 (35.71)	1.74 (m, 2H, $\text{SH} \times 2$) 1.92 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 2.73 (m, 8H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO} \times 2$) 2.95 (t, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 4.24 (t, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$)
18	同 上	2-メルカプトエチルエーテル	2-メルカプトエチルエーテル ビス (3-メルカプトプロピオネート)	33.11 (33.08)	6.23 (6.25)	44.00 (44.15)	1.73 (m, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.73 (m, 8H, $\text{HSCH}_2\text{SCH}_2\text{CO} \times 2$) 2.93 (m, 4H, $\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 3.60 (t, 4H, $\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$)
19	同 上	2-メルカプトエチルスルフィド	2-メルカプトエチルスルフィド ビス (3-メルカプトプロピオネート)	36.21 (36.34)	5.81 (5.49)	48.73 (48.49)	1.71 (m, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.73 (m, 8H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO} \times 2$) 2.78 (m, 4H, $\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{S} \times 2$) 2.94 (m, 4H, $\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{S} \times 2$)
20	同 上	2-メルカプトエチルジスルフィド	2-メルカプトエチルジスルフィド ビス (3-メルカプトプロピオネート)	33.23 (33.12)	5.33 (5.00)	53.00 (53.05)	1.73 (m, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.75 (m, 8H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO} \times 2$) 2.94 (m, 8H, $\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{S} \times 2$)

使用例 1

耐衝撃性も良好であった。

実施例 1 で得られたヒドロキシエチルジスルフィドビス (2-メルカプトアセテート) 24.2 g、
ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトアセテート) 4.3 g、 m -キシリレンジイソシアネート 18.8 g を混合し、ジブチルチンラウレート 0.01 g を加え均一とした後、シリコン系焼付タイプの離型剤で処理をしたガラスモールドとテフロン製ガスケットよりなるモールド型中に投入した。次いで 80℃ で 3 時間、100℃ で 2 時間、120℃ で 3 時間加熱した後、冷却し、モールドから取り出した。この樹脂は屈折率 1.62、アッペ数 35 であり、無色透明で加工性、耐衝撃性も良好であった。

出願人 三井東圧化学株式会社

比較例 1

ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトアセテート) 21.6 g、 m -キシリレンジイソシアネート 18.8 g を混合し、使用例と同様の方法で重合を行い樹脂を得た。得られた樹脂は、屈折率 1.60、アッペ数 35 であり、無色透明で加工性、